

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-251428

(43) Date of publication of application : 28.09.1993

(51) Int.Cl.

H01L 21/316
H01L 21/318
H01L 29/788
H01L 29/792

(21) Application number : 04-050018

(71) Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22) Date of filing : 06.03.1992

(72) Inventor : FUKUDA HISASHI
YASUDA MAKOTO

(54) METHOD FOR FORMATION OF INSULATING FILM AND NON-VOLATILE SEMICONDUCTOR DEVICE USING SUCH FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a thin and yet highly reliable insulating film by oxidizing the surface of a substrate in an oxidizing gas atmosphere containing no nitrogen to form an oxide film, a first insulating film, and subsequently changing the atmosphere over to that containing nitrogen to convert the first insulating film to an oxynitride.

CONSTITUTION: A silicon substrate 200 is heated in a gas atmosphere for insulating film formation in a reaction furnace to form an insulating film. Then the infrared ray irradiation is used for heating means. In the first half part of the heating process, the surface of the substrate 200 is oxidized in an oxidizing gas atmosphere containing no nitrogen (e.g. O₂) to form an oxide film, a first insulating film 204; in the second half part of the process, the oxidizing gas atmosphere is changed over to that containing nitrogen (e.g. N₂O), and the first insulating film 204 is converted to an oxynitride, turned into a second insulating film 206.

(A)



(B)



(C)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2793416

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

26.11.1999

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-251428

(43)公開日 平成5年(1993)9月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/316	A	8518-4M		
21/318	C	8518-4M		
29/788				
29/792				
			H 01 L 29/78	3 7 1
			審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)	

(21)出願番号 特願平4-50018

(22)出願日 平成4年(1992)3月6日

(71)出願人 000000295
沖電気工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 福田 永
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72)発明者 安田 真
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

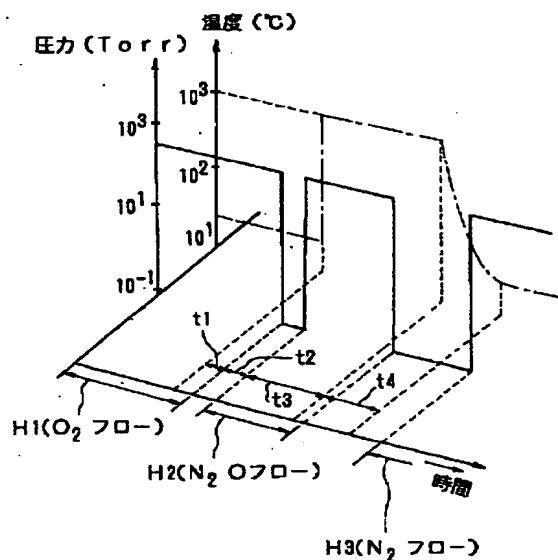
(74)代理人 弁理士 大垣 孝

(54)【発明の名称】絶縁膜形成方法およびこの絶縁膜を用いた不揮発性半導体装置

(57)【要約】

【目的】絶縁膜の膜厚を薄くしても信頼性の高い優れた絶縁膜の成形方法を提供する。

【構成】シリコン下地上に絶縁膜を形成する方法として、高真空に加熱炉内を排気した後、O₂ガス雰囲気中で、加熱温度1000℃に上昇させて第一の酸化膜を形成させる。その後真空状態を大気圧まで降圧させ、加熱温度1000℃に保持させたままN₂ガスの雰囲気中で第2の酸化膜を形成させる。その後圧力を大気圧にまで降圧させ、また加熱温度を室温まで下げてN₂ガス雰囲気中で保持した後、基板を反応炉から取り出す。このようにして形成された酸窒化SiO_x膜はEEPROMなどのトンネル酸化膜として極薄い膜厚にもかかわらず高品質の電気特性を提供できる。



実施例の加熱処理工程

(2)

特開平5-251428

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応炉内でシリコンの下地に対して、絶縁膜形成用ガス雰囲気のなかで加熱処理を行ない、該下地に絶縁膜を形成するに当たり、

(a) 前記加熱を赤外線照射による加熱とし、

(b) その処理中の前半段階で窒素非含有酸化性ガスの雰囲気中で前記下地の表面の酸化を行なって第1絶縁膜である酸化膜を形成する工程と、

(c) 前記加熱処理中の後半段階で前記窒素非含有の酸化性ガス雰囲気を窒素含有酸化性ガスの雰囲気に切り替えて、この後者の酸化性ガス雰囲気中で前記第1絶縁膜を酸窒化して、これを第2絶縁膜に変える工程とを含むことを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の絶縁膜形成方法において、前記窒素非含有酸化性ガスを酸素ガスとし、それにより得られる第1絶縁膜を二酸化シリコン(SiO₂)膜とすることを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項3】 請求項1に記載の絶縁膜形成方法において、前記窒素含有酸化ガスを一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)および亜酸化窒素(N₂O)のガス群から選ばれた少なくとも一種のガスとし、それにより得られる酸窒化膜をSiO_xN_y膜構造とする(但し、xおよびyは組成比を与える値であって、0 < x および 0 < y で、かつ x + y ≤ 2 を満足する値をとる)ことを特徴とする絶縁膜形成方法。

【請求項4】 請求項1に記載の絶縁膜形成方法により得られた前記第2絶縁膜をトンネル膜として用いることを特徴とする不揮発性半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、シリコンの下地に絶縁膜を形成する方法およびこの方法により得られた絶縁膜を用いた不揮発性半導体記憶装置(以下EEPROMと呼ぶ)に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路、例えばシリコン集積回路には膜厚がごく薄い酸化膜が用いられている。例えば、1.0 μm以下の設計規定を持つ不揮発性メモリ、特に、1Mビット以降のEEPROMにおいては100 A°(A°はオングストロームを表す記号)以下の極薄酸化膜、例えばシリコン酸化膜(SiO₂膜)がトンネル酸化膜として用いられている。このような極薄酸化膜の特性はEEPROMの動作における書き換え回数、データ記憶保持時間を決定する上で極めて重要な因子となる。

【0003】 図9および図10は従来の典型的なEEPROMを説明する図であり、図9の(A)～(C)はEEPROMセルの概略的構造図を示している。図9(A)はフローティング型のEEPROMセル(FLOTOX型)の上面から見た要部平面図であり、Sはソース電極を示す。

10

20

30

40

50

ス領域、Dはドレイン領域、CGはコントロールゲート、FGはフローティングゲート、また、Wは電子の注入領域となるトンネル窓(領域)を示している。また、図9の(B)および(C)は、図9(A)のX₁～Y₁に沿ってとて示した断面図およびX₂～Y₂に沿ってとて示した断面図である。このEEPROMセルはP型基板100に一対の不純物拡散領域(ソース領域S、ドレイン領域D)とチャネル領域(n⁺領域)106を形成し、絶縁物を介在させてポリシリコンなどをバーニングし、コントロールゲートCGと、フローティングゲートFGとを形成することにより構成されている。また、トンネル窓Wは一個のセルに対してフローティングゲートFGとドレイン領域Dとの間に極薄酸化膜(膜厚100 A°)104(トンネル酸化膜とも称する)を介在し一個設けられている。

【0004】 次に、10図は、従来のEEPROMセルの動作を説明するための等価回路図である。図中、記号T₁は選択トランジスタ(セレクトゲートトランジスタ)、T₂はメモリトランジスタ(フローティングゲートトランジスタ)、またBLは選択トランジスタT₁のドレインから延在しているビット線である。また、セレクトゲートSGはワード線を形成している。尚、CGはメモリトランジスタT₂のコントロール電極、FGはフローティング電極、またSはソース電極を示している。この従来のEEPROMセルの動作例について説明する。データの消去時にはドレインDを接地しておき、コントロールゲートCGを高電圧に設定して、容量結合によりフローティングゲートFGの電位を上げる。その結果、極薄酸化膜104(図9の(B)および(C))を通してドレインDからフローティングゲートFGに電子が注入される。また、データの書き込みにはコントロールゲートCGをドレインDに対して極性(負極)を変えることにより、電子をフローティングゲートFGから放出させることによりしきい電圧V_tを下げる。また、従来のEEPROMのメモリ動作と各部の電圧の関係を表1に示している。表中でBLはビット線、SGはセレクトゲート電極、CGはコントロールゲート電極、またSはソース電極を示している。また、各部の電圧に対する読み出し、消去および書き込み時の電圧を表中に示している。

【0005】 ところで、EEPROMはデータの書き込みおよび消去という動作を繰り返し行うため、トンネル酸化膜にかかるストレスは情報データの書き換え回数に比例して増加する。このストレスは膜厚とデータ保持期間との間に相互関係を有し、例えば、ストレスが大きくなるほどデータ保持特性(消去、書き込みの判定)が劣化する。一般にトンネル酸化膜を厚くすれば書き換え回数を多くしてもトンネル酸化膜のストレスを小さくすることができ、また、データ保持期間も長くすることができる。

(3)

特開平5-251428

3

4

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、トンネル酸化膜を厚くすると、書き込みおよび消去に20V以上の電圧が必要になるため、ファウラー・ノルドハイム(Fowler-Nordheim)のトンネリング効果を利用する電子の注入および放出によって行われる情報データの消去や書き込み処理ができなくなる。従って、トンネル酸化膜の膜厚はトンネリング効果を得る程度に薄くしなければならないという制限がある(膜厚は100A以下)。

【0007】また、情報データの書き換え回数が多くなるほどトンネル酸化膜に加わるストレスが大きくなり、このためデータ保持期間が短くなつてメモリ動作特性が劣化し、よつてEEPROMの信頼性が低下するという問題点があつた。ここで言う動作特性の劣化とは、主としてトンネル酸化膜の絶縁破壊やリーケ電流の増加という形で現れる。また、これらの動作特性の劣化は酸化膜の膜厚に強く依存しており、例えば、酸化膜の減少に伴つて絶縁破壊や電荷量の減少、リーケ電流の増加が生ずる。

【0008】この発明の目的は、絶縁膜の膜厚を薄くしても、信頼性の高い優れた絶縁膜の形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るために、この発明では反応炉内でシリコンの下地に対して絶縁膜形成用ガス雰囲気の中で加熱処理を行い、この下地に絶縁膜を形成するに当たり次の特徴を有している。

【0010】まず、加熱を赤外線照射による加熱源とし、この加熱処理の前半段階で窒素非含有酸化性ガスの雰囲気中でこの下地の表面の酸化を行つて、第1絶縁膜である酸化膜を形成する。続いて、この加熱処理の後半段階で窒素非含有の酸化性ガスを窒素含有酸化性ガス雰囲気に切り替えて、この後者の酸化性ガス雰囲気中で第1絶縁膜を酸空化処理をして、これを第2絶縁膜に変える。

【0011】また、この発明の好適実施例によれば窒素非含有酸化性ガスを酸素ガスとし、それにより得られる第1絶縁膜を二酸化シリコン(SiO₂)膜とするのが良い。

【0012】また、この発明の実施に当たり、好ましくは、窒素含有酸化ガスを一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO₂)および亜酸化窒素(N₂O)のガス群から選ばれた少なくとも一種のガスとし、それにより得られる酸化膜を(SiO-N)膜構造とするのが良い。

【0013】また、この発明によれば第2絶縁膜をトンネル膜として用いて不揮発性半導体装置を形成することを特徴とする。

【0014】

【作用】上述したこの発明の絶縁膜形成方法によれば、

シリコン下地上に形成された第2絶縁膜は、後述する二次イオン質量分析法(SIMS)やX線(XPS)分析の結果からも理解できるように、シリコン絶縁膜界面付近に窒素原子が多く取り込まれておる(最大4×10²¹原子/cm²)、またSi-N結合による界面を形成している。このような第2絶縁膜は、ストレスの少ない、かつリーケ電流値の低い性質を有するため、今までの酸化膜(SiO₂膜)の膜厚では不可能とされてきた60A^oいう下限領域において、実用に供し得るトンネル酸化膜を提供できる。

【0015】

【実施例】以下、図面を参照して、この発明の絶縁膜形成方法の実施例について説明する。しかしながら、説明に用いる装置および工程図は、これらの発明が理解できる程度に、各構成成分の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示してあるにすぎない。まず、この実施例に入る前に、この発明を実施するための装置につき説明する。

【0016】《この発明の実施のために使用して好適な絶縁膜形成装置の構造の実施例》図2はこの発明の方法を実施するための絶縁膜形成装置の主要部(主として反応炉および加熱部の構成)を概略的に示す断面図である。尚、図2では反応炉内に基板を設置した状態を示す。

【0017】また図3はこの発明の実施例の説明に供する図であり、絶縁膜形成装置の全体構成を概略的に示す図である。

【0018】図2に示すように、この絶縁膜形成装置は、基板が設置される反応炉10と、反応炉10内の真空排気を行なうための排気手段12と、ガス供給部14と、加熱処理を行なうための加熱部16とを備えている。以下、この装置の構造の実施例につき説明する。

【0019】図2に示すようにこの実施例では、反応炉(チャンバー)10を例えば本体10a、蓋部材10bおよび昇降部材10cから構成する。本体10aおよび昇降部材10cの形成材料としては、例えばステンレスを、また蓋部材10bおよび後述の支持体20の形成材料としては、例えば石英を用いるか、または、その逆の組み合わせで用いてよい。

【0020】本体10aおよび昇降部材10cは分離可能に一体となって凹部aを形成するものであり、昇降部材10cの凹部aの側に基板18を載せるための支持体20を設けて昇降部材10cの昇降によって支持体20をのせた基板18を反応炉10内へ入れ或いは反応炉10外へ取り出せるようにする。図示例では昇降部材10cを、例えば機械的に昇降させるための昇降部材10cを昇降装置22と連結させている。

【0021】また蓋部材10bを着脱自在に本体10aに取り付ける。本体10aと蓋部材10bおよび昇降部材10cとの間には気密保持部材24例えばバイトンバ

(4)

特開平5-251428

5

ッキンを設けており、従って反応炉10内の真空引きを行なった際に気密保持部材24を介し、気密状態が形成できるようになっている。

【0022】また凹部aの基板近傍位置に基板18の表面温度を測定するための温度測定手段26例えばオプティカルパイロメータを設ける。

【0023】さらにこの実施例では加熱部16を任意好適な構成の赤外線照射手段、例えば赤外線ランプ16aとこの手段16aを支持するための支持部材16bとを以って構成する。赤外線ランプ16aとしては基板18を効率良く加熱できる波長域の光を発するランプとするのが良く、基板材料に応じた任意好適なランプで構成する。この実施例では、タンクステンハロゲンランプその他の任意好適なランプを用いる。好ましくは、複数個の赤外線ランプ16aを反応炉10内の加熱を均一に行なえるように配置する。

【0024】通常、赤外線ランプ16aは、反応炉10外に配置する。この際、反応炉10の一部を赤外線を透過する材料を以って構成し、赤外線を反応炉10外から反応炉10内に透過させるようにする。既に説明したように、この実施例では、蓋部材10bを石英で構成してあるので、赤外線を透過することができる。

【0025】加熱部16の構成および配設位置は後述する加熱処理を行なえる任意好適な構成および配設位置として良く、例えば加熱部16をヒーターを以って構成し、このヒーターを反応炉10内に設けるようにしても良い。

【0026】支持部材16bの配設位置をこれに限定するものではないが、図示例では支持部材16bを支持部材16bと本体10aとの間に蓋部材10bおよび本体10aの当接部を閉じ込めるように、本体10aに着脱自在に取り付け、さらに支持部材16bと本体10との間に気密保持部材24を設ける。このように支持部材16bを設けることによって反応炉10内の真空気密性の向上が図れる。

【0027】尚、図2において符号28は反応炉10およびガス供給部14の間に設けたガス供給管、また30は反応炉10および排気手段12の間に設けた排気管を示す。

【0028】次に図3を参照してこの実施例の真空排気系およびガス供給系につき説明する。尚、真空排気系およびガス供給系を以下に述べる例に限定するものではない。

【0029】まず真空排気系につき説明する。この実施例では排気手段12を例えばターボ分子ポンプ12aとこのポンプ12aと接続されたロータリーポンプ12bとを以って構成する。排気手段12を例えば図示のように配設した排気管30およびバルブを介して反応炉10と連通させて接続する。

【0030】図3において32a～32dは排気管30

10

20

30

40

6

に連通させて設けた真空計（或は圧力ゲージ）であり、真空計32aおよび32dを例えば1～10⁻³（10のマイナス3乗）Torrの範囲の圧力測定に用いるバラトロン真空計（或いはピラニ一真空計）とし、また真空計32bおよび32cを例えば10⁻⁴～10⁻⁸（10のマイナス8乗）Torrの範囲の圧力測定に用いるイオングージとする。真空計32bと排気管30との間には真空計32bを保護するための自動開閉バルブ34を設け、真空計32bの動作時に真空計32bに対して10⁻³ Torr以上の圧力を負荷しないようにバルブ34の開閉を自動制御する。36a～36fは排気手段12および反応炉10の間に設けられる自動開閉バルブであり、これらバルブ36a～36fをそれぞれ任意好適に開閉することによって、反応炉10内の圧力を任意好適な圧力に制御し反応炉10内に低真空排気状態および高真空排気状態を形成する。

【0031】さらに38は圧力調整用のニードルバルブおよび40はレリーフバルブであり、バルブ40は反応炉10内の圧力が大気圧例えば760 Torrを越えた場合に自動的に開放し、バルブ40の開放によってガス供給部14から反応炉10内へ供給されたガスを排気する。

【0032】次にガス供給系につき説明する。この実施例ではガス供給部14を第一の酸化性ガス源例えば、O₂ガス源14a、第二の酸化性ガス源例えば、N₂Oガス源14b、予備のガス源14cおよび不活性ガス源14dを以って構成する。ガス供給部14を例えば図示のように配設した供給管28およびバルブを介して反応炉10と連通させて接続する。

【0033】図3において42はガス供給系、44はバルブ、46a～46d、48aおよび48bは自動開閉バルブ、50aおよび50bはガス供給部14から反応炉ガスへ導入されるガスに関する自動ガス流量コントローラである。

【0034】バルブ44、48a、48b、46a～46dをそれぞれ任意好適に開閉することによって、所望のガスをガス供給部14から反応炉10へ供給できる。

【0035】《この発明の絶縁膜形成方法の実施例の説明》次に、この発明の絶縁膜形成方法について説明する。図1は、この発明の説明に供する加熱処理工程を説明するための図である。図の横軸は時間、縦軸は温度および圧力をプロットして示している。

【0036】また、図4の(A)～(C)はこの発明の絶縁膜形成方法の一実施例の説明に供する工程図であり、各図は主要工程段階で得られた構造体断面の切り口を概略的に示している。以下の説明では図1、図4を適宜参照して説明する。

【0037】この発明における実施例において、先ず、下地としてシリコン基板200を用意し、前処理として、従来おこなわれているごとく、化学薬品、純水等を

(5)

特開平5-251428

7

用いて基板200の前洗浄を行うのがよい。なお、この発明の実施例では最初、硫酸(H₂SO₄)、および過酸化水素(H₂O₂)の混合液(1:4)中で洗浄後、純水洗浄を行って、基板上の有機物を除去する。続いて、1%フッ酸(HF)溶液中で自然酸化膜202の除去を行い、その後、純水洗浄、および乾燥を行う。

【0038】次に、反応炉10内で基板200に新たに自然酸化膜が成長するのを防止するため反応炉10内に乾燥した不活性ガス、例えば、窒素ガス或いはアルゴンガスを予め導入しておく。この時、バルブ44、48b、および46dを開き、46a～46cを閉じて不活性ガス源14dから不活性ガスを流入させる。

【0039】次に、反応炉10内に基板200を設置する。基板200は昇降部材10cの支持体20上に固定する。次に、バルブ44および46dを開じて基板200を設置した反応炉10内への不活性ガスの供給を停止する。

【0040】次に、排気手段12によって反応炉10内を例えば、10⁻⁶(10マイナス6乗)Torrの高真空中に真空排気し、反応炉10内の水分を除去する。この真空排気を行うため、バルブ38、36a、36e、36fおよび36dを開じておいて、バルブ36cおよび36dを開き、ドライポンプ12bを動作させ、反応炉内の圧力を真空計32aで監視しながら真空排気を行う。

【0041】次に、反応炉10内が、例えば、1×10⁻³Torrの圧力となった後、バルブ36c、および36dを開じてバルブ36e、36bおよび34を開き真空計32bで反応炉10内の圧力を監視しながら、例えば、1×10⁻⁶Torrの高真空中になるまで反応炉10内を真空排気する。

【0042】次に、窒素非含有の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理を行って基板200に第1絶縁膜であるシリコン酸化膜を形成するため、バルブ36bおよび36eを開じ、バルブ44、48aおよび46aを開き、第1の酸化性ガス源14aから乾燥した酸素ガスを反応炉10内に供給する。この時、最初は、基板温度を室温、例えば、25℃程度としておく。酸素圧は真空計32aで監視しながら大気圧(760Torr)まで反応炉10内を昇圧する。大気圧に到達したらバルブ36fを開け、酸素ガスを一定流量、例えば、2リットル/分流すためマスフローコントローラ50aを調整する(図1にH1で示すO₂フロー)。

【0043】次に、酸素ガスを流しながら加熱部16による加熱処理によって反応炉10内の基板200(図2の18に相当する)を1000℃程度にまで加熱する。この加熱処理によって、基板表面に第1の絶縁膜、例えばSiO₂膜204を形成する(図4の(B))。また、このときの成膜のための加熱時間をt1とする(図1)。この基板200の加熱は、加熱部16の赤外線ラ

50

8

ンブ16aによって行う。この際、例えば、基板温度を温度測定手段26で測定しながら、例えば、50℃/sec～200℃/secの間の適当な割合で、好ましくは、昇温速度100℃/secで、加熱温度である約1000℃まで上昇させ、好ましくは約10秒間、約1000℃に保持するようにする(図1のt1)。この場合、昇温速度を一定の割合とするのが好適である。それは、酸化膜などの絶縁膜の成長を一定にして品質の良い膜を形成するためである。なお、昇温速度を上述したような範囲としたのは膜厚の制御性および品質の良い膜を形成するためである。また、加熱温度を約1000℃としたのは、第1絶縁膜であるSiO₂膜204の成膜に要する好ましい最低の温度であるからである。このような条件で基板を加熱することによって膜厚約50オングストローム(A°)という薄くて良質の酸化膜を形成できる。また、この酸化膜の膜厚は、例えば、酸化温度、酸化時間および酸化ガスの流量を調整することによって制御できる。なお、ここまで工程で得られた酸化膜をここでは純酸化膜とも称する。

【0044】所望の膜厚までSiO₂膜204を形成したら、ただちにバルブ46a、および36fを開じ、36dおよび36eを開き、反応炉10内を1×10⁻¹Torrの真空に排気する。この真空排気期間を図1にt2で示す。この場合、基板200、従って第1酸化膜であるSiO₂膜204の加熱温度を約1000℃に保持した状態とする。この時間t2を約10秒間とし、この真空排気した後、バルブ36dおよび36eを開じ、バルブ46bを開き、窒素を含む酸化性ガス、例えば、一酸化二窒素(N₂O)を反応炉10内に導入する(図1中のN₂Oフロー)。

【0045】この時、反応炉内の圧力は、ただちに760Torrになる。この圧力下での基板200の加熱温度を約1000℃とし、この温度にt3時間例えば30秒間保持する。この窒素含有の酸化ガス中での加熱処理によって、第1絶縁膜204が第2絶縁膜に変わる。この実施例では、第2絶縁膜206は酸化SiO₂膜であり、その膜厚を例えば約60オングストローム(A°)とする。この状態を図4の(C)に示す。

【0046】次に、基板200の加熱を停止する。この加熱の停止と共に、或いは加熱停止の後に、バルブ48aおよび48bを開じ、N₂Oガスの供給を停止する。図1に示す例では、加熱停止後にガスフローを止めている(図1にH2で示す)。その後、基板200の表面温度が室温、例えば、25℃程度となるまで基板200が冷却するのを待つ。(図1にt4で示す期間)

次に、バルブ36fおよび44を閉じ、36dおよび36eを開き、反応炉10内を例えば、1×10⁻³Torrの閉じ、真空に排気する。

【0047】次に、バルブ36dおよび36eを開じ、バルブ44、48bおよび46dを開き、反応炉10内

(6)

特開平5-251428

9

雰囲気を不活性ガス、例えば窒素ガスで置換する（図1にH3で示すN₂フロー）。反応炉10内の圧力が大気圧（760 Torr）になつたら反応炉10から第2絶縁膜206が形成されている基板200を取り出す。このような工程を経て、第2絶縁膜206としてSi-N結合を含む酸空化膜SiO₂膜が均一に、また、極薄い膜厚約60Å（オングストローム）程度の薄い膜厚に形成することができる。

【0048】このようにSi基板上に形成した絶縁膜としての酸空化膜（SiO₂膜）と、従来のSi基板上に形成した絶縁膜としての純酸化膜（SiO₂膜）とともに、膜中空素および水素の深さ方向の分布特性を二次イオン質量分析法（SIMS）で測定し、比較データを得た。図5の（A）は、純酸化膜および図5の（B）は酸空化膜に対する実験データをそれぞれ示す。両図において、横軸に絶縁膜の表面からSi基板側への深さ（nm単位）をとって示し、および縦軸に濃度（原子/cm³単位）をとって示している。また、両図において、曲線IおよびIIは水素および空素の特性曲線をそれぞれ示している。図5の（A）の普通の酸化膜の場合には、絶縁膜とSi基板との界面付近で水素および空素とともに最大濃度となっているが、水素濃度が空素濃度より高く、しかも、空素濃度は最大でも 5×10^{19} 原子/cm³程度であるにすぎない。これに対し、この発明の実施例で完成した酸空化膜の場合には、同一条件で測定しても、絶縁膜とSi基板との界面付近では、空素濃度が水素濃度よりも著しく大となっており、空素濃度の最大値は 4×10^{21} 原子/cm³程度となっていることが理解できる。このように、この発明の方法により形成した酸空化膜では、Si（シリコン）との界面付近で空素原子が従来の通常の酸化膜よりも多く取り込まれていることがわかる。

【0049】一方、SiO₂/Si界面近傍でのSiO₂膜について、X線光電子分光法（XPS）を用いてこの膜中に含まれている原子の種類や結合状態を調べた。このX線光電子分光法での測定結果を図6に示す。図6において、横軸に結合エネルギー（eV単位）をとって示してあり、また、縦軸にX線の透過強度（任意の単位）をとってプロットして示してある。この測定ではSiO₂/Si界面より約10ÅのSiO₂膜表面で測定した。また、この測定では空素（N）の1s準位に注目した。図中N（1s）で示してある。得られたスペクトルのうちIで示す領域はO-N結合、IIで示す領域はN-H結合およびIIIで示す領域はSi-N結合であり、Si-N結合が396~398eV付近でピークが最大となっていることがわかる。空素原子は、膜中および界面でのシリコン原子と結合しており、酸化膜中にもみられるSiダングリングボンドが空素原子で終端していると予想される。このような作用によって電子注入によるストレスに耐性を有するものと考えられる。

10

【0050】図7の（A）および（B）と図8（A）および（B）は、純酸化膜およびこの発明により得られる酸空化膜をトンネル膜として用いて図9で示したと同様な構造のEEPROMセルを形成して、このセルにつき注入電荷量をパラメータとしてコントロール電極ドレイン（CG-D）間電圧とリーク電流との関係を測定した実験データをそれぞれ示す。図7の（A）および（B）は、純酸化膜をトンネル酸化膜として用いた場合の実験データであり、また、図8の（A）および（B）は、この発明により形成した酸空化膜をトンネル酸化膜として用いた実験データである。

【0051】この実験に当たり、コントロール電極CGとフローティング電極FGをショートさせておき、コントロール電極CGとドレインD間で一定電圧となるようにコントロール電極CGの電圧を調整して注入電荷量（=一定電流密度×時間）を定めた。この注入量によりトンネル酸化膜にストレスが加わっている状態で、コントロール電極CGとドレインDとの間の電圧を変えていき、その間を流れる電流をリーク電流として測定する。従って、図7および図8において、注入電荷量をパラメータとし、横軸にコントロール電極CGとドレインDとの間の電圧（V）をとり、縦軸にリーク電流（A）をとてそれぞれ示してある。注入電荷量を与える前の、すなわちストレスを印加する前の測定曲線をI₀、注入電荷量を1.00C/cm²、0.50C/cm²および0.05C/cm²に対する測定曲線をI₁、I₂、およびI₃でそれぞれ示してある。そして、両図のうち（A）図は、コントロール電極CGにドレインDよりも正の電圧を印加した場合の実験データ（正極性）を示し、また、（B）図は逆にドレインDをコントロール電極CGよりも正の電極を印加した場合（負極性）の実験データを示す。

【0052】純酸化膜および酸空化膜のいずれの場合においても、負極性および正極性での印加によってリーク電流の傾向は変わらない。しかしながら、純酸化膜の場合には、曲線I₀とI₁、I₂およびI₃とを比較すれば理解できるように、電荷を注入する前後においてストレスが大きく変わることがわかる。これに対し、この発明の方法によれば形成した酸空化膜の場合電荷を注入する前後において実質的にストレスの変動はないと結論できる。しかも負極性であるとコントロール電極CGとドレインDとの間の電圧が約4V以上であると、また、正極性の場合にはその電圧が約2V以上であると、純酸化膜の方が酸空化SiO₂膜の場合よりもリーク電流が大きくなってしまう。この事実からストレス印加後のリーク電流値は、EEPROMセルの駆動時に印加する電圧領域では、この発明で形成した酸空化膜のトンネル酸化膜よりも低い値となる。

【0053】以上説明したように、この説明による方法で形成した酸空化膜は、従来の純酸化膜よりも高品質の

(7)

特開平5-251428

11

絶縁膜として供し得るので、この酸空化膜を電子デバイス、例えばF L O T O X型EEPROMの形成に用いると、その電気的特性を従来のセルより向上させることができる。

【0054】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の絶縁膜形成方法によれば、絶縁膜を60Å^oという従来では不可能とされていた極薄膜にでき、このような薄膜であるにもかかわらず、ストレスの少ない、リ*

12

*ーク電流値の低い膜を形成することができる。このため、この絶縁膜をEEPROMなどのトンネル膜に利用することにより、従来のものに比べ高品質の電気特性を有する信頼性の高いEEPROMを提供することができる。また、この酸空化SiO₂膜はEEPROM以外にもトランジスターのゲート酸化膜としても利用できる。

【0055】

【表1】

単位[V]

動作 各部	読み出し	消去	書き込み
ピット線(BL)	1~2	0	20
セレクトゲート 電極(SG)	5	20	20
コントロール ゲート電極(CG)	2~3	20	0
ソース(S)	0	0	5

EEPROMのメモリ動作と各部の電圧

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に供する加熱処理方法を説明するため 30 のブロック図である。

【図2】この発明の加熱処理に供する反応炉を説明するための断面図である。

【図3】この発明の加熱処理に供するガス供給系、および真空排気系を説明するためのブロック図である。

【図4】この発明の絶縁膜を形成するための工程図である。

【図5】絶縁膜中の空素、および水素の深さ方向分布を表す曲線図である。

【図6】SiO₂ / Si界面近傍のXPSスペクトル図 40 である。

【図7】絶縁膜のストレス印加前後のリーク電流をプロットした電圧・リーク電流曲線図である。

【図8】絶縁膜のストレス印加前後のリーク電流をプロットした電圧・リーク電流曲線図である。

【図9】従来のEEPROMセルの構造図である。

【図10】従来のEEPROMセルの動作を説明する回路図である。

【符号の説明】

10: 反応炉

10a: 本体

10b: 蓋部材

10c: 昇降部材

12: 排気手段

12a: ターボ分子ポンプ

12b: ドライポンプ

14: ガス供給部

14a: 酸化性ガス源(O₂)14b: 酸化性ガス源(N₂O)

14c: 予備のガス源

14d: 不活性ガス源

16: 加熱部

16a: 赤外線ランプ

16b: 支持部材

18: 基板

20: 支持体

22: 昇降装置

24: 気密保持部材

26: 温度測定手段

28: ガス供給管

30: 排気管

50 32a~32d: 真空計

(8)

特開平5-251428

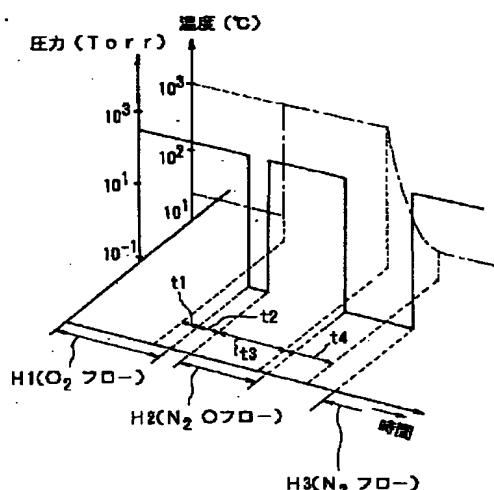
13

34、36a～36f、38、40、44、46a～46d、48a、48b：バルブ
42：ガス供給系
50a、50b：ガス流量コントローラ

14

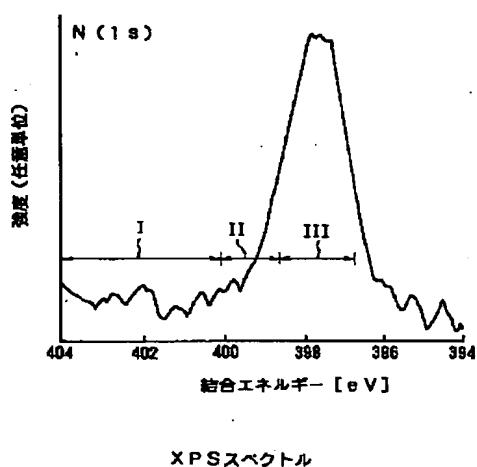
200：シリコン基板
202：自然酸化膜
204：第一酸化膜
206：酸空化SiO₂膜（トンネル酸化膜）

【図1】

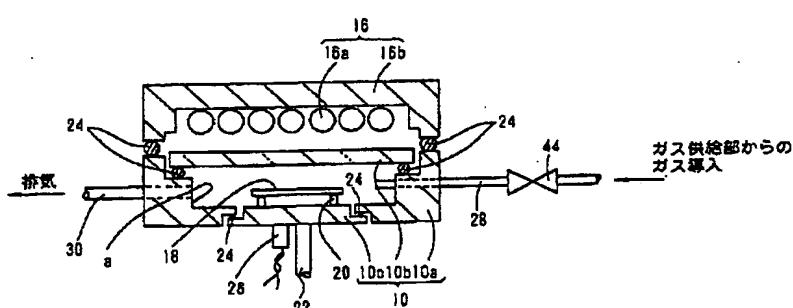


実施例の加熱処理工程

【図6】



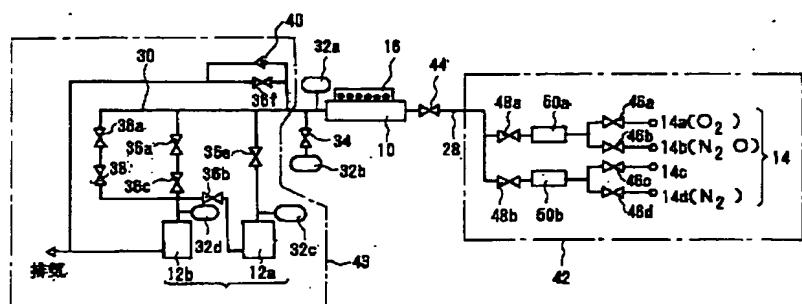
【図2】



(9)

特開平5-251428

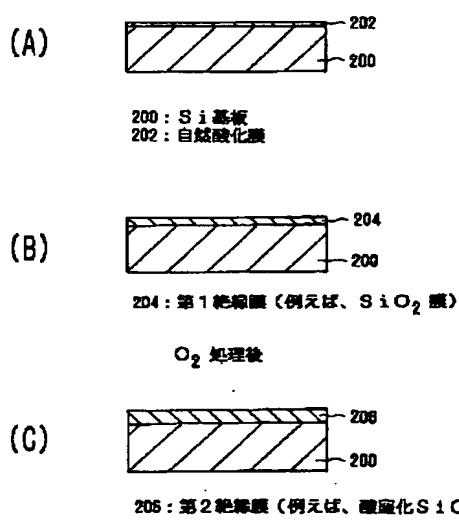
【図3】



10: 反応炉 12: 排気手段 12a: ターボ分子ポンプ
 12b: ドライポンプ 14: ガス供給部 14a: O_2 ガス瓶
 14b: N_2 ガス瓶 14c: 予備 14d: N_2 ガス瓶
 16: 加熱部 28: ガス供給管 30: 排気管
 32a~32d: 真空計 42: ガス供給系 43: 真空排気系
 50a, 50b: ガス流量コントローラ
 34, 35a~36f, 38, 40, 44, 46a~46d, 48a~48b: バルブ

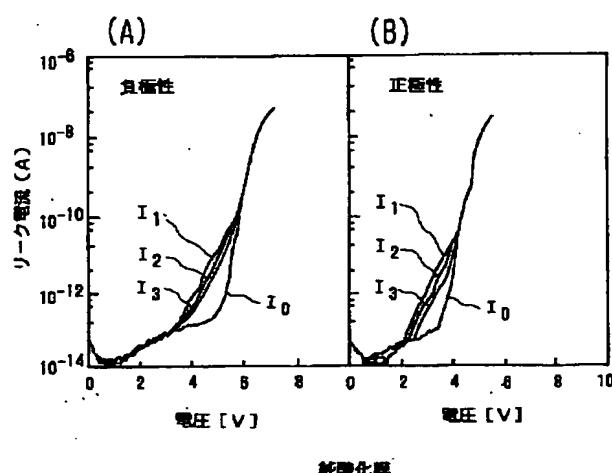
この発明の実施例の説明図

【図4】



実施例の工程図

【図7】



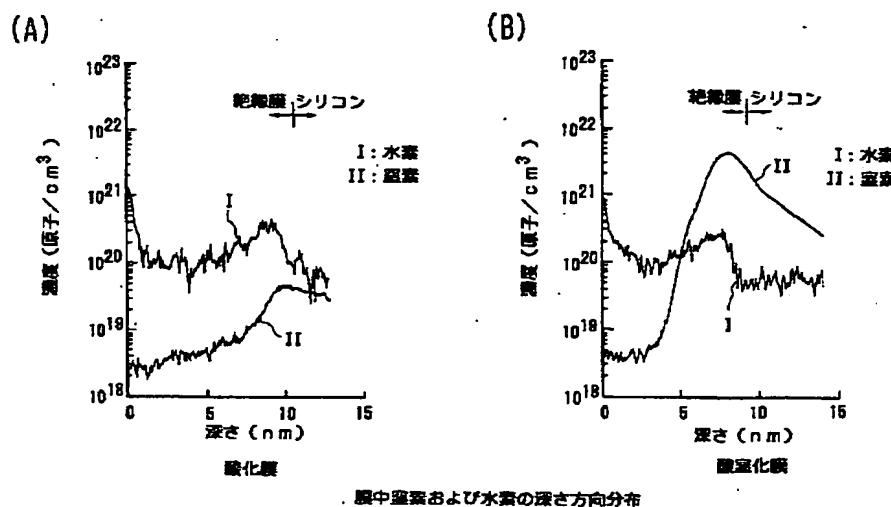
I_0 : ストレス印加前
 I_1 : 電荷量 $1.00 c/cm^2$ 注入後
 I_2 : 電荷量 $0.50 c/cm^2$ 注入後
 I_3 : 電荷量 $0.05 c/cm^2$ 注入後

ストレス印加前後のリーク電流

(10)

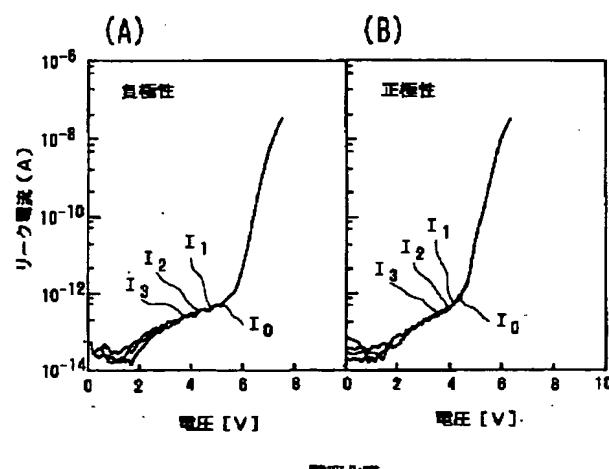
特開平5-251428

【図5】



酸中窒素および水素の深さ方向分布

【図8】



I₀ : ストレス印加前
I₁ : 電荷量 5.00c/cm² 注入後
I₂ : 電荷量 8.60c/cm² 注入後
I₃ : 電荷量 0.05c/cm² 注入後

ストレス印加前後のリード電流

【図9】

